

u)

METHOD FOR PRODUCING OXYTITANIUM PHTHALOCYANINE CRYSTAL**Publication number:** JP2289658**Publication date:** 1990-11-29**Inventor:** ONO HITOSHI; KATO YOSHIKI; WATABE JUNKO**Applicant:** MITSUBISHI CHEM IND**Classification:**

- international: C09B47/04; C09B67/12; C09B67/50; G03G5/06;
C09B47/04; C09B67/00; G03G5/06; (IPC1-7):
C09B47/04; C09B67/50; G03G5/06

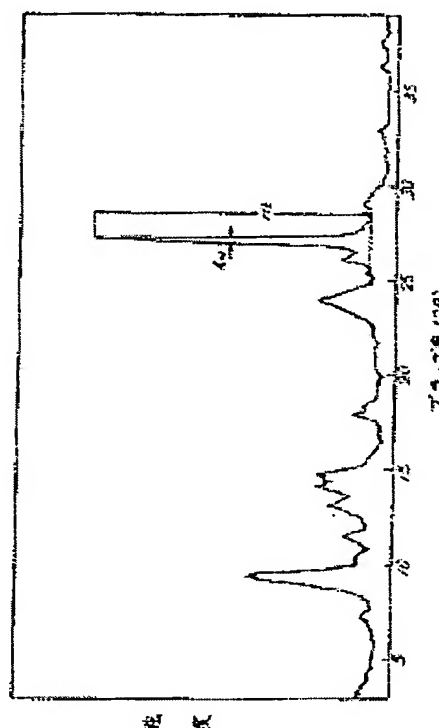
- european:**Application number:** JP19900043705 19900223**Priority number(s):** JP19900043705 19900223; JP19890044907 19890223

Report a data error here

Abstract of JP2289658

PURPOSE: To obtain the title crystal exhibiting a specific X ray diffraction peak and suitable as a photosensitive body for electrophotography by mechanically grinding oxytitanium-phthalocyanine, adding an organic solvent to a suspension obtained by dispersing the ground compound into water and subjecting the mixture to heat treatment.

CONSTITUTION: Oxytitanium phthalocyanine is ground, preferably using a paint shaker in dry conditions for 100hr. An organic solvent such as chloroform, dichloroethane, n-hexane, dichlorobenzene or toluene is added to a suspension obtained by dispersing the ground compound into water and the mixture is subjected to heat treatment, preferably at 40-70 deg.C for 1-5hr to provide the aimed crystal capable of exhibiting clear diffraction peak at Bragg angel (2theta+ or -0.2 deg.) of 27.3 deg. in X ray diffraction spectrum.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

This Page Blank (uspl.,

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-289658

⑬ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成2年(1990)11月29日
 C 09 B 67/50 Z 7433-4H
 47/04 7537-4H
 // G 03 G 5/06 3 7 1 6906-2H
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 オキシチタニウムフタロシアニン結晶を製造する方法

⑯ 特 願 平2-43705

⑰ 出 願 平2(1990)2月23日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)2月23日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-44907

㉑ 発 明 者 小 野 均 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
 総合研究所内
 ㉒ 発 明 者 加 藤 美 明 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
 総合研究所内
 ㉓ 発 明 者 渡 部 純 子 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
 総合研究所内
 ㉔ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ㉕ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

オキシチタニウムフタロシアニン結晶を製造する方法

2 特許請求の範囲

(1) オキシチタニウムフタロシアニンを機械的に摩砕し、これを水に分散せしめてなる懸濁液に有機溶剤を加えて加熱処理することを特徴とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2θ±0.2°)27.3°に明瞭な回折ピークを示すオキシチタニウムフタロシアニン結晶を製造する方法。

3 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明はオキシチタニウムフタロシアニン結晶を製造する方法に関し、特に電子写真用感光体に適したオキシチタニウムフタロシアニン結晶の新規な製造方法に関する。

<従来の技術>

オキシチタニウムフタロシアニンの結晶型には、製造条件によって準安定なα型と安定なβ型が存

在することはつとに知られるところである。そしてこれらのオキシチタニウムフタロシアニンの結晶型が機械的ひずみ、有機溶剤および熱の影響下に、相互に結晶型が転移することも知られている。例えばα型のオキシチタニウムフタロシアニンはN-メチルピロリドン等の有機溶剤中で加熱することによりβ型に転移する。

また、酸ベースト法によって得られたα型のオキシチタニウムフタロシアニンを水性懸濁液となし、これに芳香族炭化水素溶剤を添加し加熱処理することによって、X線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2θ)27.3°に強いピークを示すα型にもβ型にも分類されない結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンが得られ、かかる結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンが光ディスク用記録材料への応用が期待される等有用なものであることが特開昭63-20365号公報に記載されている。

<発明が解決しようとする課題>

本発明は従来知られていなかった新規な方法で、

電子写真用感光体を初めとする各種用途に有用なオキシチタニウムフタロシアニン結晶型を製造する工業的有利な方法を提供することを目的とするものである。

<課題を解決するための手段>

本発明の要旨は、オキシチタニウムフタロシアニンを機械的に摩砕し、これを水に分散せしめてなる懸濁液に有機溶剤を加え加熱処理することとを特徴とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に主たる回折ピークを示すオキシチタニウムフタロシアニン結晶を製造する方法に存在する。

(作 用)

以下、本発明を更に詳細に説明する。

原料として用いるオキシチタニウムフタロシアニンは、最も合目的的には α 型または β 型を初めとするオキシチタニウムフタロシアニン結晶であるが、後述する通り、場合により非晶型を用いることもできる。なお、上記 α 型は第5図に代表的X線回折パターンを示すが、通常少なくともブラ

ッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 7.5° 、 22.3° 、 25.3° 及び 28.6° に明瞭な回折ピークを示す。また、 β 型は第3図に代表的X線回折パターンを示すが、通常、少なくともブラッグ角 9.3° 、 10.6° 、 13.2° 、 15.1° 、 15.7° 、 16.1° 、 20.8° 、 23.3° 、 26.3° 及び 27.1° に明瞭な回折ピークを示す。

本発明において実質的に無定形とは回折スペクトルが完全な非晶質を示す場合と一部に識別し得るピークの存在はあっても極めて強度が低く全体として見た場合、ほぼ非晶質とみなせる場合を含む。本発明において、結晶型オキシチタニウムフタロシアニンを機械的に摩砕すると無定形となり、更に十分に摩砕すると殆んど識別できる回折ピークがなかったX線回折スペクトルにおいて、例えば第4図及び第6図に示した通りブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に極めて弱いが識別し得る回折ピークが現れてくる。本発明方法では機械的摩砕後に実質的に無定形となったオキシチタニウムフタロシアニンを以降の工程に供すれば目

的のX線回折スペクトルにおいてブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に明瞭な回折ピークを示す結晶が製造できるが、中でも前述した様にブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に識別し得る回折ピークが現れるまで十分に機械的摩砕を施したオキシチタニウムフタロシアニンを以降の工程に供した場合に、主たる回折ピークの強度がより大きく、その他の回折ピークの強度がより小さく、目的の結晶型の特徴をより明瞭に呈する結晶が製造でき、好ましい。

この意味で出発原料が無定形のオキシチタニウムフタロシアニンの場合でも機械的摩砕を行ってブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に識別し得る回折ピークを出現せしめることにより、有意義に本発明を実施し得るので本発明においてかゝる出発原料を採用することも可能である。

機械的摩砕法としてはオキシチタニウムフタロシアニンを実質的に無定形となるまで充分摩砕し得る機械的摩砕法ならいかなる方法でも採用可能で、例えば、ペイントシェーカー、サンドグライ

ンドミル、ボールミル、ロールミル、アトライター、振動ミル、コロイドミルなどの分散機、好ましくはペイントシェーカー又はサンドグラインドミル、より好ましくはペイントシェーカーを用い、湿式又はより好ましくは乾式条件下で充分摩砕すればよい。工業的には、用いる機械にもよるが、5時間～100時間の範囲で処理時間を選び摩砕処理するのが適当である。

本発明方法では上記の方法で実質的に無定形としたオキシチタニウムフタロシアニンを水中に懸濁させた後有機溶剤を加え加熱処理する。この場合用いられる有機溶剤としては、クロロホルム、ジクロルエタン、n-ヘキサン、酢酸ブチル等の水不溶の脂肪族有機溶剤、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トルエン、キシレン、ニトロベンゼン、 α -クロルナフタレン等の芳香族有機溶剤が挙げられる。また、水懸濁液は無定型化合物が分散出来る範囲内で良いが好ましくは固形分2～50%であり、有機溶剤は懸濁液の水に対して200%以下、好ましくは5～100%である。

加熱処理は充分行う程目的の結晶型のオキシチタニウムフタロシアニンが確実に得られるが、工業的には温度30～100℃、好ましくは40～70℃で1～5時間程度行えば充分である。

尚、本明細書中「明瞭な回折ピーク」とは、その粉末X線回折スペクトルにおけるピーク強度が最も強い(高い)ピーク又はピーク形が最も鋭いピークを指す。本発明方法により製造されるオキシチタニウムフタロシアニン結晶のX線回折スペクトルは例えば第1図及び第2図に示す様にブラッグ角($2\theta \pm 0.2$) 27.3° に明瞭な回折ピークを示し、 9.7° 、 24.1° 等に見られる他の回折ピークは製造条件によって種々変動し得るが、比較的広いピークとなる。

個々の回折ピークの鋭さを表わす指標として、各結晶についての粉末X線回折スペクトルを下記条件で測定した。

X線測定条件

X線管球	Cu
電圧	40.0 kV

電流	100.0 mA
スタート角度	6.00 deg
ストップ角度	35.00 deg
ステップ角度	0.020 deg
測定時間	0.50 sec

得られたX線回折スペクトルのチャート上のピーク形から、下記式によりS値を算出した。なお、下記式中のピークの高さ(Ht)、半値幅(hw)測定例は第1図の 27.3° のピークに示した。

$$S \text{ 値} = \frac{\text{半値幅 (hw) (ピークの半分の高さにおけるそのピークの幅)}}{\text{ピークの高さ (Ht)}}$$

本発明のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折スペクトルにおいて、全てのピークのS値の中で、通常ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° のピークのS値が最小であり、そのS値の他のピークのS値に対する比率は0.25以下、更には0.20以下であることが好ましい。

得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶は種々の用途に用いられる。電子写真感光体材料、

特にその電荷発生材料に用いることが好ましい。

次いで、本発明で得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶を電子写真感光体に应用する際の具体的な方法につき簡単に説明する。

今日、有機化合物を用いた電子写真用感光体は大別して単層系感光体と積層系感光体とに分けられるが、電荷発生と電荷輸送の機能を分離して性能の向上を期した積層型を考えた場合、電荷発生材料として、種々の有機化合物が研究されている。

積層型感光体とは少なくとも、導電性支持体と電荷発生層と及び、電荷輸送層からなり、通常は、電荷発生層の上に電荷輸送層が積層されているが、逆の構成でもよい。

又、これらの他に、接着層、ブロッキング層等の中間層や、保護層など、電気特性、機械特性の改良のための層を設けてもよい。導電性支持体としては周知の電子写真感光体に採用されているものがいずれも使用できる。具体的には例えばアルミニウム、ステンレス、銅等の金属ドラム、シートあるいはこれらの金属箔のラミネート物、蒸着

物が挙げられる。更に、金属粉末、カーボンブラック、ヨウ化銅、高分子電解質等の導電性物質を適当なバインダーとともに塗布して導電処理したプラスチックフィルム、プラスチックドラム、紙、紙管等が挙げられる。また、金属粉末、カーボンブラック、炭素繊維等の導電性物質を含有し、導電性となったプラスチックのシートやドラムが挙げられる。又、酸化スズ、酸化インジウム等の導電性金属酸化物で導電処理したプラスチックフィルムやベルトが挙げられる。これらの導電性支持体上に形成する電荷発生層は、本発明のオキシチタニウムフタロシアニン粒子とバインダーポリマーおよび必要に応じ有機光導電性化合物、色素、電子吸引性化合物等を溶剤に溶解あるいは分散して得られる塗布液を塗布乾燥して得られる。バインダーとしては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルアルコール、エチルビニルエーテル等のビニル化合物の重合体および共重合体、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステ

ル、ポリアミド、ポリウレタン、セルロースエステル、セルロースエーテル、フェノキシ樹脂、けい素樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。オキシチタニウムフタロシアニンとバインダーポリマーとの割合は、特に制限はないが、一般には、オキシチタニウムフタロシアニン100重量部に対し、5～500重量部、好ましくは、20～300重量部のバインダーポリマーを使用する。

電荷発生層の膜厚は、0.05～5 μ m、好ましくは0.1～2 μ mになる様にする。

電荷発生層から電荷キャリアーが注入される電荷輸送層は、キャリアーの注入効率と輸送効率の高いキャリアー輸送媒体を含有する。

キャリアー輸送媒体としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリスチリルアントラセンの様な側鎖に複素環化合物や縮合多環芳香族化合物を側鎖に有する高分子化合物、低分子化合物としては、ピラゾリン、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、カルバゾール等の複素環化合物、トリフェニルメタンの様なト

リアリールアルカン誘導体、トリフェニルアミンの様なトリアリールアミン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、N-フェニルカルバゾール誘導体、スチルベン誘導体、ヒドラゾン化合物などが挙げられ、特に、置換アミノ基やアルコキシ基の様な電子供与性基、あるいは、これらの置換基を有する芳香族環基が置換した電子供与性の大きい化合物が挙げられる。さらに、電荷輸送層には必要に応じバインダーポリマーが用いられる。バインダーポリマーとしては、上記キャリアー輸送媒体との相溶性が良く、塗膜形成後にキャリアー輸送媒体が結晶化したり、相分離することのないポリマーが好ましく、それらの例としては、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ブタジエン等のビニル化合物の重合体および共重合体、ポリビニルアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、セルロースエステル、セルロースエーテル、フェノキシ樹脂、けい素樹脂、エポキシ樹脂等が

挙げられる。キャリアー輸送媒体が高分子化合物の場合は、特にバインダーポリマーを用いなくてもよいが、可とう性の改良等で混合することも行なわれる。低分子化合物の場合は、成膜性のため、バインダーポリマーが用いられ、その使用量は、通常キャリアー輸送媒体100重量部に対し50～3000重量部、好ましくは70～1000重量部の範囲である。電荷輸送層にはこの他に、塗膜の機械的強度や、耐久性向上のための種々の添加剤を用いることができる。

この様な添加剤としては、周知の可塑剤や、種々の安定剤、流動性付与剤、架橋剤等が挙げられる。

<実施例>

次に本発明を実施例と応用例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨をこえない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

第3図に示すX線回折スペクトルを有する β 型オキシチタニウムフタロシアニン2.0gをガラス

ビーズ15mmと共にペイントシェーカーで50時間振とうさせた後メタノールでフタロシアニン結晶を洗い出し、濾過、乾燥した。このものは第4図に示すごとくX線回折スペクトルにおいてほとんどピークを示さない無定型である。

該無定型フタロシアニンを水45mmに懸濁後、 α -ジクロロベンゼン3mmを加え60℃で1時間攪拌した後冷却し、メタノール400mmを加え1時間攪拌し、濾過、乾燥した。

得られたオキシチタニウムフタロシアニン(収量1.8g)は、第1図に示す通り、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 27.3° に明瞭なピーク(S値0.02、他のピークのS値に対する比率0.15以下)を示すもので原料 β 型(第3図)とは明らかに異なるものであった。

実施例2

第5図に示すX線回折スペクトルを有する α 型オキシチタニウムフタロシアニン2.0gをガラスビーズ15mmと共にペイントシェーカーで8時

間振とうさせた後メタノールでフタロシアニン結晶を洗い出し、濾過、乾燥した。このものは第6図に示すごとくX線回折スペクトルにおいてほとんどピークを示さない無定型である。

該無定型フタロシアニンを水45mℓに懸濁後、 α -ジクロロベンゼン3mℓを加え60℃で1時間攪拌した後冷却し、メタノール400mℓを加え1時間攪拌し、濾過、乾燥した。

得られたオキシチタニウムフタロシアニン(収量1.7g)は、第2図に示す通り、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 27.3° に明瞭なピーク(S値0.02、他のピークのS値に対する比率0.15以下)を示すもので原料 β 型(第5図)とは明らかに異なるものであった。

応用例1

実施例1で製造したオキシチタニウムフタロシアニン結晶0.4g、ポリビニルブチラール#6000C(電気化学工業製)0.2gを4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン30gと共に、

この時の感光体の帯電圧(初期表面電位)は664Vであり露光10秒後の表面電位(残留電位)は-8Vであった。

また、光源を775nmの単色光にかえて白色光を用いた以外は同様に、初期表面電位、残留電位及び半減露光量を測定した。その結果を、2000回帯電後の帯電保持率と共に下記第1表に示す。

応用例2

応用例1で電荷発生材料として用いたオキシチタニウムフタロシアニン結晶のかわりに実施例2で製造されたオキシチタニウムフタロシアニン結晶を用いた以外応用例1と全く同様にしたところ測定された半減露光量は $0.22 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ であった。

比較例1(酸ペースト法を用いた例)

濃硫酸120mℓ中に α 型のオキシチタニウムフタロシアニン12gを溶解した溶液を氷水500mℓの中へ、発熱をおさえながら滴下し、攪拌を3時間行なった、滴下終了後30分攪拌し、

サンドグライNDERで分散し、この分散液をポリエステルフィルム上に蒸着したアルミ蒸着層の上にフィルムアブリケータにより乾燥膜厚が $0.3 \text{ g}/\text{m}^2$ となる様に塗布、乾燥し、電荷発生層を形成した。

この電荷発生層の上に、N-メチル-3-カルバゾールカルバルデヒドジフェニルヒドラゾン90部、ポリカーボネート樹脂(三菱ガス化学社製、商品名 ユーピロンE-2000)100部からなる膜厚 $17 \mu\text{m}$ の電荷輸送層を積層し、積層型の感光層を有する電子写真感光体を得た。

この感光体の感度として半減露光量(E%)を静電複写紙試験装置(川口電気製作所製モデルSP-428)により測定した。すなわち、暗所でコロナ電流が $50 \mu\text{A}$ になる様に設定した印加電圧によるコロナ放電により感光体を負帯電し、次いで $0.125 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ の強度を持つ775nmの単色光により露光し表面電位が-500Vから-250Vに半減するのに要した半減露光量(E%)を求めたところ $0.21 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ であった。

吸引濾過した。

得られたケーキを水1ℓ中で懸濁し、再び濾過した。再びケーキを0.3N酢酸ナトリウム水溶液1ℓ中で懸濁洗浄した。吸引濾過後、ケーキを取り出し、3%酢酸水溶液1ℓで懸濁洗浄した。次いで水1ℓを加える懸濁を2回くり返して、固型分濃度約50%のケーキを得た。

次いで得られたケーキ約16.8gに水40mℓ加えて約15%のペーストを調整した。次いでこれに水112mℓ、 α -ジクロロベンゼン11.2mℓを加え、50℃~60℃で1時間加熱攪拌した。

終了後、水をデカンテーションでわけ、メタノール260mℓを加え、場合によっては超音波処理をして均一とした。

濾過後、メタノール洗浄、水洗、メタノール洗浄をくり返し、濾過後、ケーキを60℃で12時間、減圧乾燥した。

得られたオキシチタニウムフタロシアニン(収量2g)は、X線回折スペクトルにおいて、ブラ

ッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に明瞭なピークを示すものであった。

比較応用例 1

比較例 1 で製造したオキシチタニウムフタロシアニン結晶を用いる以外は、応用例 1 と同様にして電子写真感光体を得た。

光源として白色光を用い、応用例 1 と同様にして初期表面電位、残留電位、半減露光量及び帯電保持率を測定した。結果を第 1 表に示す。

第 1 表

	初期表面電位 (V)	残留電位 (V)	半減露光量 (lux·sec)	※ 帯電保持率 (%)
応用例 1	-670	-61	0.6	89
比較応用例 1	-660	-84	0.8	64

※帯電保持率

$$\frac{2000 \text{ 回露光後の表面電位}}{\text{初期表面電位}} \times 100$$

(発明の効果)

本発明方法によれば、ブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) 27.3° に明瞭な回折ピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン結晶を比較的簡便な処理で収率よく得ることができる等工業的有利に製造可能である。

又、この様にして得られるオキシチタニウムフタロシアニン結晶を電荷発生材料として用いる電子写真用感光体は高感度で、残留電位が低く帯電性が高く、かつ、繰返しによる変動が小さく、特に、画像濃度に影響する帯電安定性が良好であることから、高耐久性感光体として用いることができる。又 $750 \sim 800 \text{ nm}$ の領域の感度が高いことから、特に半導体レーザープリンタ用感光体に適している。

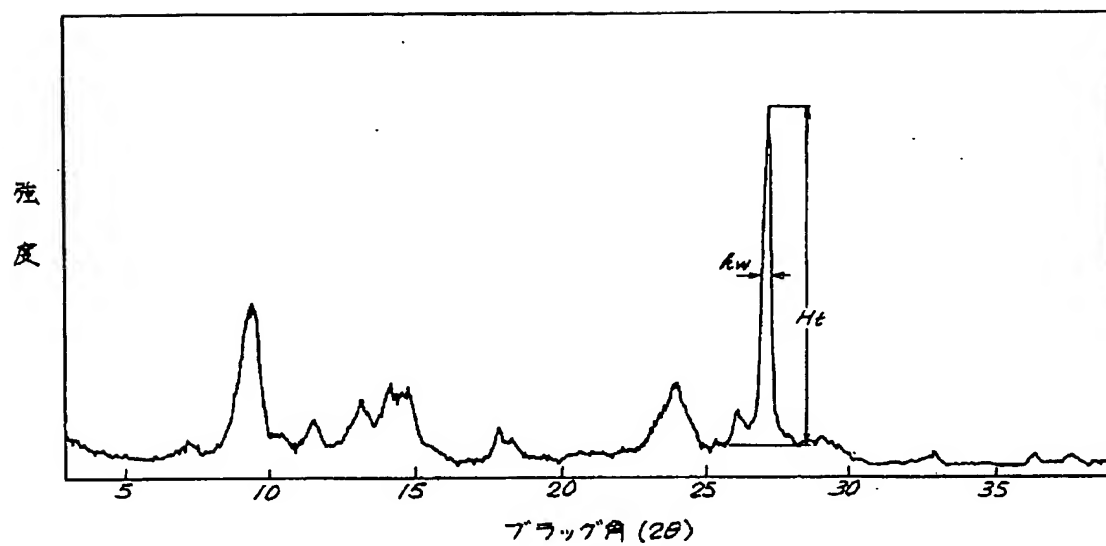
4 図面の簡単な説明

第 1 図および第 2 図は、実施例 1 および実施例 2 で得られた本発明の結晶型オキシチタニウムフタロシアニンの X 線回折スペクトルを示す。第 3 図および第 5 図は、それぞれ公知の β 型および α

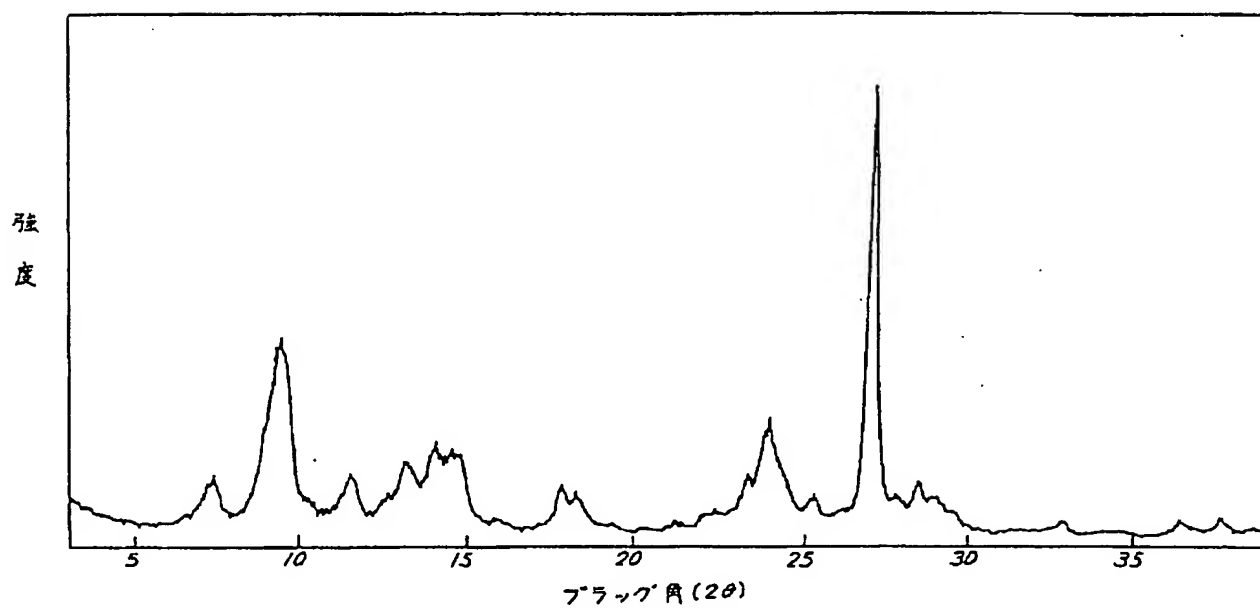
型オキシチタニウムフタロシアニンの X 線回折スペクトルを示す。第 4 図および第 6 図は、 β 型および α 型オキシチタニウムフタロシアニンを、それぞれ機械的に摩砕したものの X 線回折スペクトルを示す。

特許出願人 三菱化成株式会社
 代理人 弁理士 長谷川 一
 (ほか 1 名)

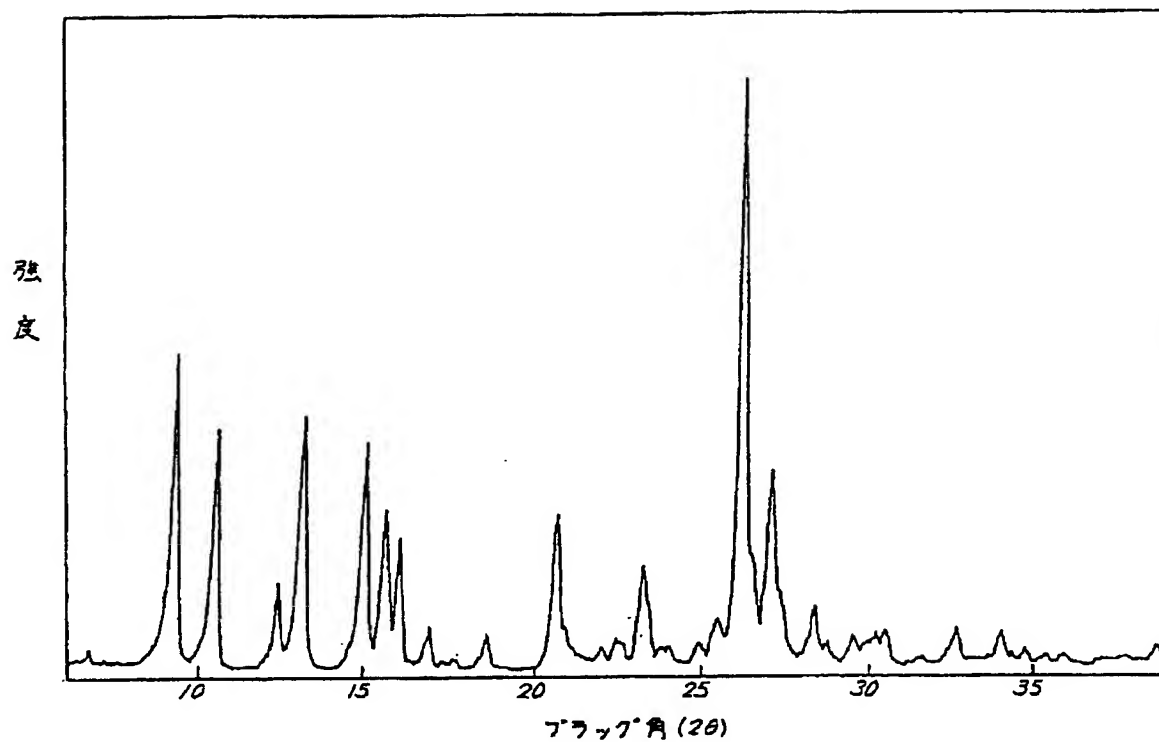
第 1 図



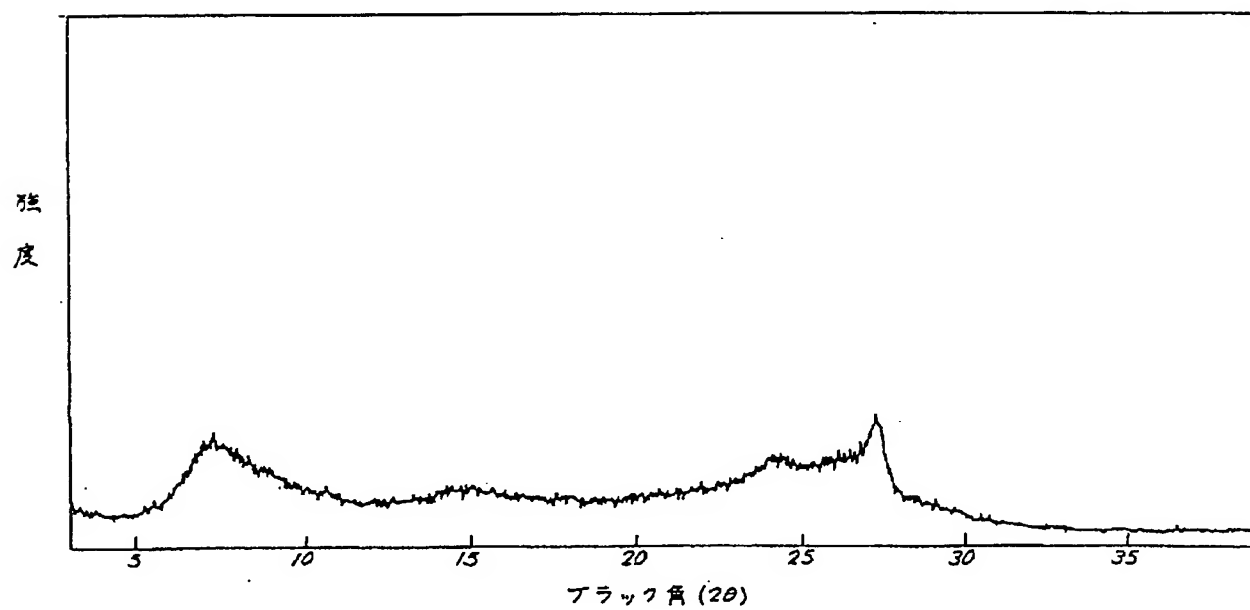
第 2 図



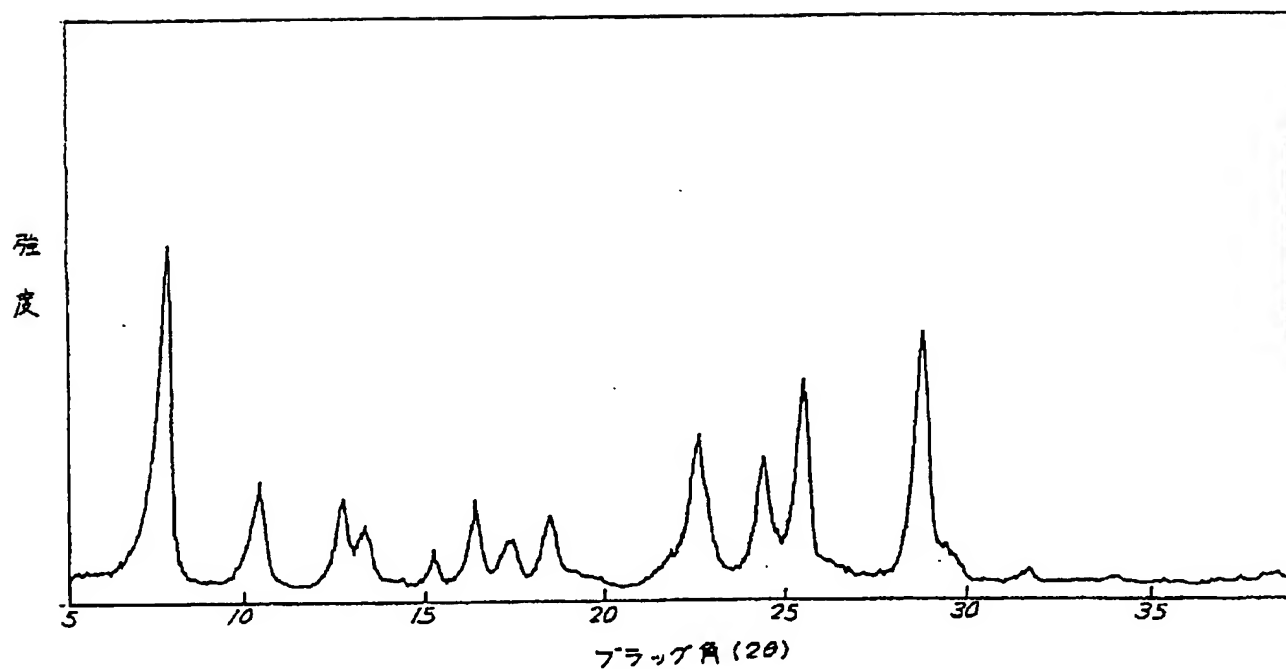
第3図



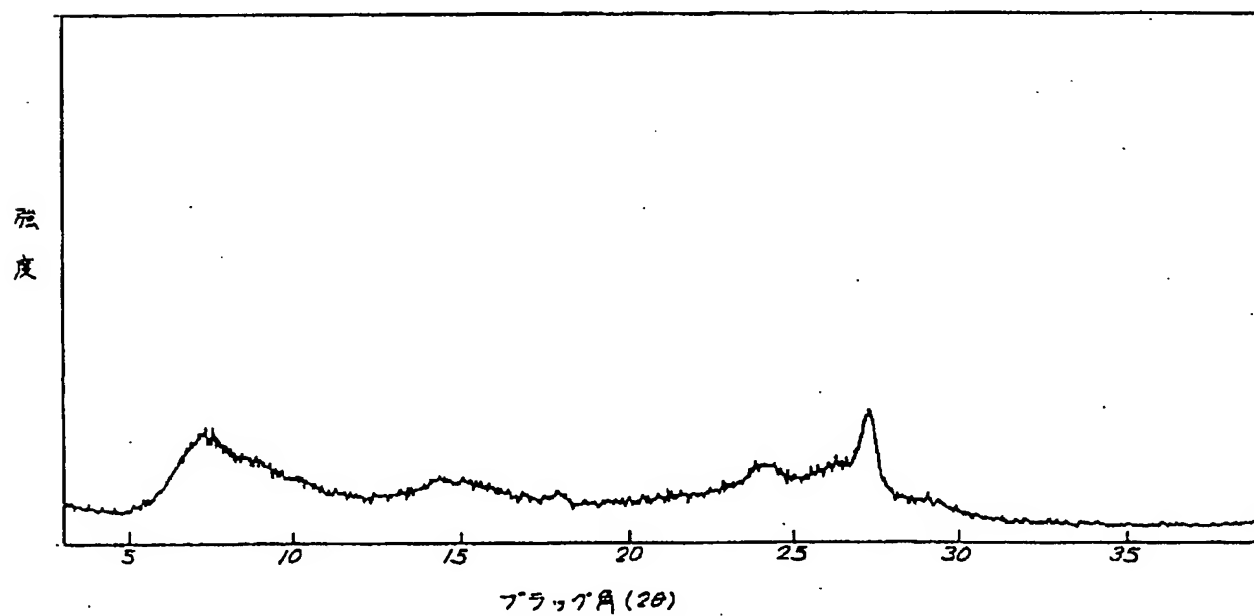
第4図



第 5 図



第 6 図



This Page Blank (uspto)